# 氢化物对锆拉伸性能影响的分子动力学研究

刘潇雅　马雁*　张智鑫
（华北电力大学核科学与工程学院　北京 102206）

**摘要** 氢化物是锆合金包壳管在核电厂正常运行过程中与一回路冷却剂发生锆水反应而产生的常见缺陷。本文利用分子动力学方法，采用 COMB3 势函数，构建含氢化物的锆基模型进行单轴拉伸模拟，探究了氢化物密度对锆力学性能的影响。研究结果表明，当氢化物密度在 0~1078 μg/g 时，随着氢化物密度的增加，屈服强度、应变和杨氏模量降低。在弹性阶段，氢化物密度的增加使应力集中区域增大，有利于位错形核；在塑性变形阶段，随着氢化物密度的增大，初始位错更倾向于在氢化物周围扩展。当氢化物密度在 1078～2311 μg/g 时，随氢化物密度的增加，屈服强度、应变和杨氏模量升高，这是由于氢化物密度较高时产生了大量位错并造成位错塞积。

**关键词**　锆合金；氢化物；单轴拉伸；分子动力学
**中图分类号**　TL99

## Molecular Dynamics Study of The Influence of Hydrides on The Tensile Properties of Zirconium

LIU Xiaoya　MA Yan　ZHANG Zhixin
(North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract**　**[Background]**: Hydride is a common defect caused by the reaction of zirconium water with primary coolant in the normal operation of a nuclear power plant. **[Purpose]**: In order to investigate the effect of hydride density on mechanical properties of zirconium. **[Methods]**: Through the molecular dynamics simulation method and COMB3 potential function, we constructed the zirconium base model containing hydride and uniaxial stretching was carried out. **[Results]**: The results show that the yield strength, strain and Young's modulus decrease with the increase of hydride density when the hydride density ranges from 0 to 1078μg/g. When the hydride density is between 1078 and 2311μg/g, the yield strength, strain and Young's modulus increase with the increase of hydride density. **[Conclusions]**: When the hydride density ranges from 0 to 1078μg/g, in the elastic stage, the increase of hydride density increases the stress concentration area, which is conducive to dislocation nucleation. In the plastic deformation stage, with the increase of hydride density, the initial dislocation is more inclined to expand around the hydride. When the hydride density is in the range of 1078 ~ 2311μg/g, a large number of dislocations are generated due to the high hydride density, resulting in dislocation plugging.

**Key words**　Zirconium alloy, Hydride, Uniaxial drawing, Molecular dynamics

锆合金具有优异的高温力学性能、良好的耐腐蚀性能和低热中子吸收截面等特点[1]，作为核燃料包壳管的重要结构材料，已被广泛用于轻水反应堆核电厂中[2-6]。在使用期间的一个重要问题是，锆包壳管与一回路冷却剂会发生锆水反应产生氢化物沉淀[7-9]，氢化物沉淀相的产生通常会影响锆合金的力学性能[10-12]。

近些年，许多学者利用分子动力学（Molecular simulation，MD）方法模拟研究氢化物对锆力学性能的影响。A L Lloyd 等人[13]采用 MEAM 势函数研究了氢浓度对 Zr 力学性能的影响，结果表明：H 的浓度越高，材料永久变形所需的极限抗拉强度和断裂应变就越低。Ghaffarian 等人[14]采用 MEAM 势函数研究了拉

国家自然科学基金项目(No. 12275083) 资助
第一作者：刘潇雅，女，2000 年出生
通讯作者：马雁，E-mail: mayan@ncepu.edu.cn
收稿日期：20XX-00-00，修回日期：20XX-00-00

伸载荷下多晶 Zr 中嵌入氢化物的变形机制，阐明了氢化物析出对锆合金延展性能的影响。Poulami 等人[15]采用 MEAM 势研究了氢浓度对锆的作用机理，发现随着 H 含量的增加，材料断裂时的应变值减小，这是由于氢原子的增加有助于位错增殖。最近，Mark J Noordhoek 等人[16]提出了 Zr 的 COMB3 经验势，运用此势函数模拟层错能与 DFT 计算相匹配，并验证可正确计算 Zr 体系力学性能。Zhang 等人[17]用 COMB3 势预测了 δ - ZrH1.0-2.0 的形成能、晶格参数和体模量，与 DFT 计算值符合较好。

在本研究中，继 Zhang 等人[17]验证 COMB3 势能够恰当用于模拟锆水反应产生氢化物后，进一步利用 COMB3 势函数研究氢化物密度对锆力学性能的影响，从微观原子层面研究氢化物对锆力学性能的影响。

## 1 计算方法

运用 LAMMPS 分子动力学模拟程序构建模型，模型大小为 10.3 nm×10.1 nm×20.6 nm 的立方体，整个模型内包含 92160 个 Zr 原子的 HCP 单晶，如图 1 所示。X、Y、Z 轴分别沿$[\bar{1}2\bar{1}0]$、$[\bar{1}010]$、$[0001]_{HCP}$ 晶向，并且在三个方向上均采用周期性边界条件，以减小边界效应的影响，势函数采用 Noordhoek 等人[16]提出的 COMB3 势函数。构建氢化物时，采用δ- $ZrH_{1.5}$ 相的立方结构，构建了半径为 15 Å，高度为 4.785 Å的氢化物圆盘，晶格参数为 a, b, c = 4.785 Å（其中α，β，γ= 90.0°），晶体类型为 FCC 结构，氢化物在 Zr 基体中按$(0001)_{\alpha}//\{111\}_{\delta}$的取向关系放置。不同层数（1-15 层）的氢化物间距均匀且间距为 15 Å，每添加一层氢化物，模型氢化物提高 154 μg/g。表 1 为氢化物密度与放置氢化物层数的对应关系。

初始晶胞为标准晶格参数及结构[18]，且需要在 Zr 体系中心切出一个盘形体积，并在其位置插入一个等体积的δ- $ZrH_{1.5}$ 沉淀。将δ- $ZrH_{1.5}$ 沉淀与 Zr 中切割的空心体积相匹配。图 2 为在 Zr 基体中放置 1 层氢化物和 5 层氢化物的示意图。

计算第一步采用 NPT 系综，使用 COMB3 势函数在 300K 的真空环境中弛豫 500000 步（步长为 0.1 fs），即总时间 50 ps，并使用共轭梯度（CG）方法使系统达到能量最小化。第二步在温度为 300 K，以 $10^{10}s^{-1}$ 应变速率沿[0001]方向进行单轴拉伸，总步长为 100000 步（步长为 0.5 fs），即 50 ps，为 50%应变。期间每 1000 步输出原子相应的坐标信息、原子 X、Y、Z 方向上的力、应变及应力、原子势能，将运算所得的数据利用 Origin 绘制成应力应变曲线图，并通过对应力应变曲线中线性阶段的斜率进行拟合，来得到该拉伸方向的杨氏模量。设应变为$\varepsilon$，应力为$\sigma$，E 为杨氏模量，则方程为

$$\sigma = E\varepsilon \tag{1}$$

采用最小二乘法进行线性拟合，得到杨氏模量计算公式为

$$E = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\varepsilon_i - \bar{\varepsilon}\right)\left(\sigma_i - \bar{\sigma}\right)}{\sum_{i=1}^{n}\left(\varepsilon_i - \bar{\varepsilon}\right)^2} \tag{2}$$

式（2）中的$\bar{\varepsilon}$和$\bar{\sigma}$分别为应变和应力样本的平均值，n 为样本个数。

采用自适应共近邻分析方法并输出结构数量百分比、位错分析 DXA 来观察拉伸变形过程中的微观结构变化并输出位错线长度统计。借助可视化软件 OVITO 显示模拟过程的微观结构并通过原子筛选着色（Color coding）进行应力云图可视化分析。

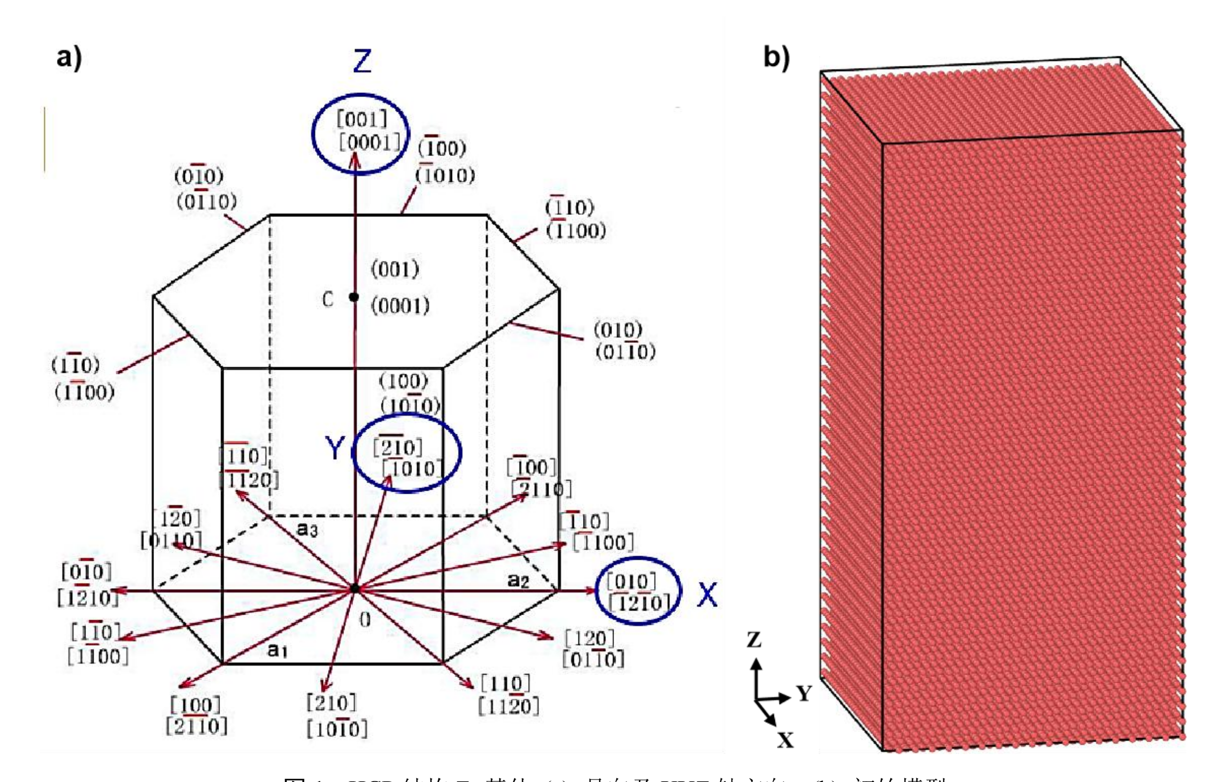



图 1　HCP 结构 Zr 基体 (a) 晶向及 XYZ 轴方向，(b) 初始模型

**Fig.1**　HCP structure Zr matrix (a) crystal direction and XYZ axis direction, (b) initial model

**表 1　不同氢化物密度对应氢化物层数**

**Table 1　Different hydride densities correspond to the number of hydride layers**

| 氢化物层数 Number of hydride layers | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 氢化物密度 Hydride density / $\mu g \cdot g^{-3}$ | 154 | 308 | 462 | 616 | 770 | 924 | 1078 | 1232 | 1386 | 1540 | 1695 | 1849 | 2003 | 2157 | 2311 |

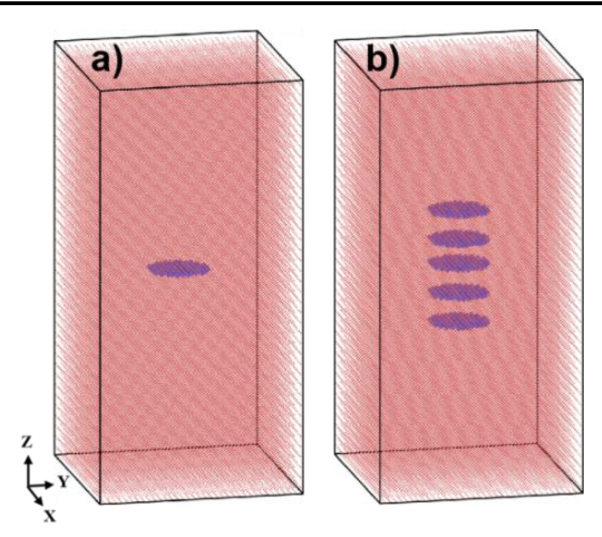



图 2　不同密度的氢化物放置在 Zr 基体中 (a) 一层 δ-氢化物，(b) 五层 δ-氢化物

**Fig.2**　Different densities of hydride placed in Zr matrix (a) a layer of hydride, (b) five layers of hydride

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 应力应变曲线及力学参数

图 3 为不同氢化物密度下的 Zr 基体所对应的应力-应变曲线。通过图 3 可以发现所有模型的应力-应变曲线具有相似的趋势且应力随着应变的增加而增加，直到达到一个峰值应力，而峰值应力与塑性变形有关，并且把应力-应变曲线分为弹性阶段和塑性阶段两部分。到达峰值应力以后，应力突然下降到一个平稳值，随着应变的继续增加，应力围绕这个平稳值上下波动。

图 4 为不同氢化物密度下的屈服应力和杨氏模量变化曲线，在氢化物密度为 1078 μg/g 时，曲线上出现拐点。在氢化物密度于 0~1078 μg/g 时，屈服应力、屈服应变和杨氏模量都随着氢化物密度的增加而降低。氢化物密度为 1078 μg/g 时，模型的屈服应力下降至最低值 7.69 GPa，比纯 Zr 模型屈服应力下降 42.22%；屈服应变下降至最低值 0.0895，比纯 Zr 模型下降 39.34%；杨氏模量下降至最低值 112.18 GPa，比纯 Zr 模型下降 8.94 %。氢化物密度为 1078~2311 μg/g 时，模型的屈服应力、屈服应变和杨氏模量随着氢化物密度的增加而逐渐增加，氢化物密度为 2311 μg/g 时，模型屈服应力为 8.23 GPa，屈服应变为 0.086，杨氏模量为 115.08 GPa。

采用 COMB3 势函数计算的氢化物密度对 Zr 基体应力-应变曲线的影响，与 A L Lloyd[13]和 Ghaffarian [14]采用 MEAM 势函数计算的氢浓度对 Zr 力学性能的影响趋势一致；对纯 Zr 模型计算得到的屈服应力（13.31 GPa）与 Amit[19]采用 EAM 势函数计算得到的数值（14 GPa）相比误差在 5%之内，说明 COMB3 势也适合用来进行锆合金力学性能的计算。

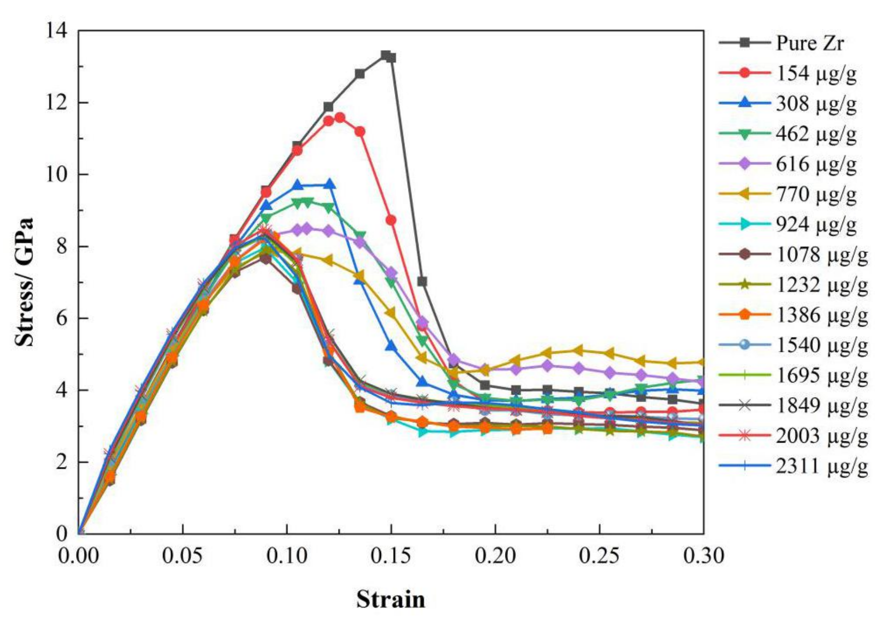



**图 3** 不同氢化物密度的 Zr 基体所对应的应力-应变曲线
**Fig.3** Stress-strain curves corresponding to Zr substrates with different hydride densities

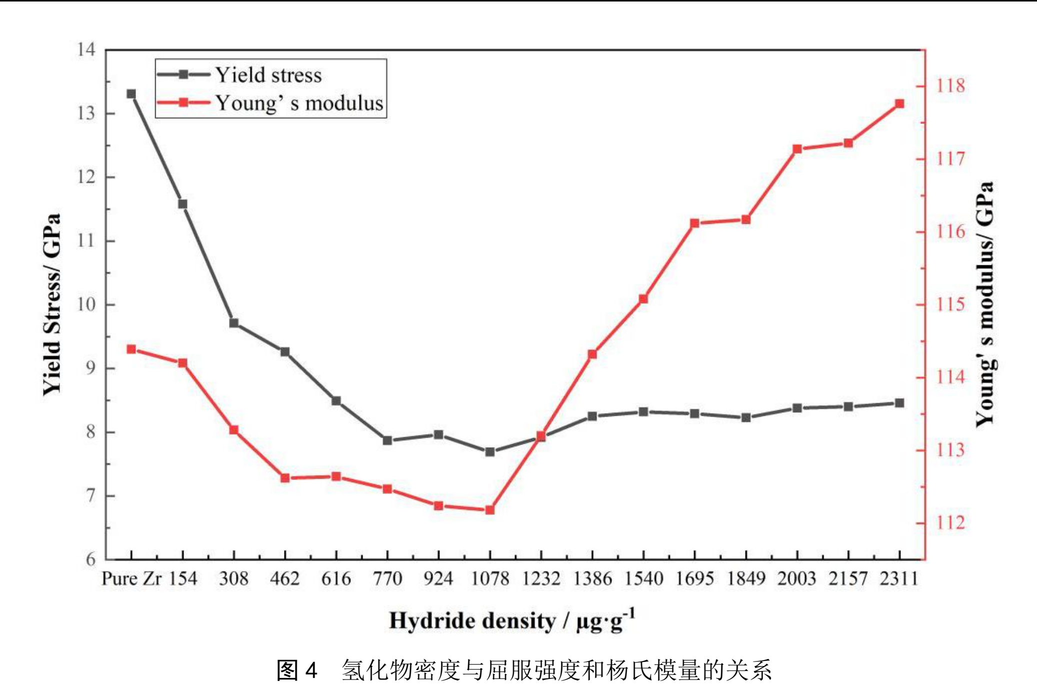



图 4　氢化物密度与屈服强度和杨氏模量的关系

**Fig.4**　The yield strength and Young's modulus of the Zr-based model correspond to different hydride densities

## 2.2　微观结构分析

图 5 显示了不同密度的氢化物沉淀（154~770 μg/g）拉伸模拟中的微观结构演变及应力云图。由图中微观结构演变可以看出，位错缺陷均沿着氢化物沉淀界面形核，并且随着氢化物密度的增加，氢化物与 Zr 基体的接触面积也在增加，随之产生的缺陷也越多。随着氢化物密度的增加，位错越来越多，并且位错大多是单位错，使得模型拉伸强度不断下降。在氢化物密度为 1078 μg/g 时出现转折，位错的大量增加，使得其缠绕在一起，出现了位错塞积现象，模型的拉伸强度开始增加。由于塞积并不剧烈，所以模型力学参数只是小幅增加。由图中的应力云图可以看出，随着氢化物密度的增加，氢化物周围产生的应力集中区域也在扩大，这也是由于在氢化物周围产生位错导致出现应力集中，位错密度的不断增加使得扩大应力集中区域。

为了研究不同密度氢化物在变形机制中的作用，对体系进行拉伸时氢化物端部应力值和位错线长度变化统计如图 6 和图 7 所示。由图 6 可知，随着氢化物密度的增加，同一应变值下氢化物端部应力值随之增加，氢化物密度为 154 μg/g 时，氢化物端部应力值最大为 5.899 GPa，氢化物密度为 770 μg/g 时，氢化物端部应力值最大值为 6.967 GPa，这与图 5 中氢化物密度增加，氢化物周围应力集中加剧，应力集中区域扩大的微观演变一致。由图 7 可知，模型出现位错所对应的应变值随着氢化物密度的增加逐渐变小。氢化物密度为 0（即纯 Zr 模型）时，位错在应变为 15.5%时开始产生并增长，相较于屈服点（应变值为 14.75%）提前 5.1%，位错线密度峰值为 1478.9287 Å；氢化物密度为 154 μg/g 时，位错在应变为 11%时开始产生并增长，相较于屈服点（应变值为 12.55%）提前 12.35%，位错线密度峰值为 5532.16308 Å；氢化物密度为 770 μg/g 时，位错在应变为 4.5%时开始产生并增长，相较于屈服点（应变值为 9.4%）提前 52.12%，位错线密度峰值为 8377.27 Å。这表明随着氢化物密度的增加，位错出现的应变点将随之提前，并且位错线密度随氢化物密度的增加而升高，这与图 5 的微观结构演变一致。

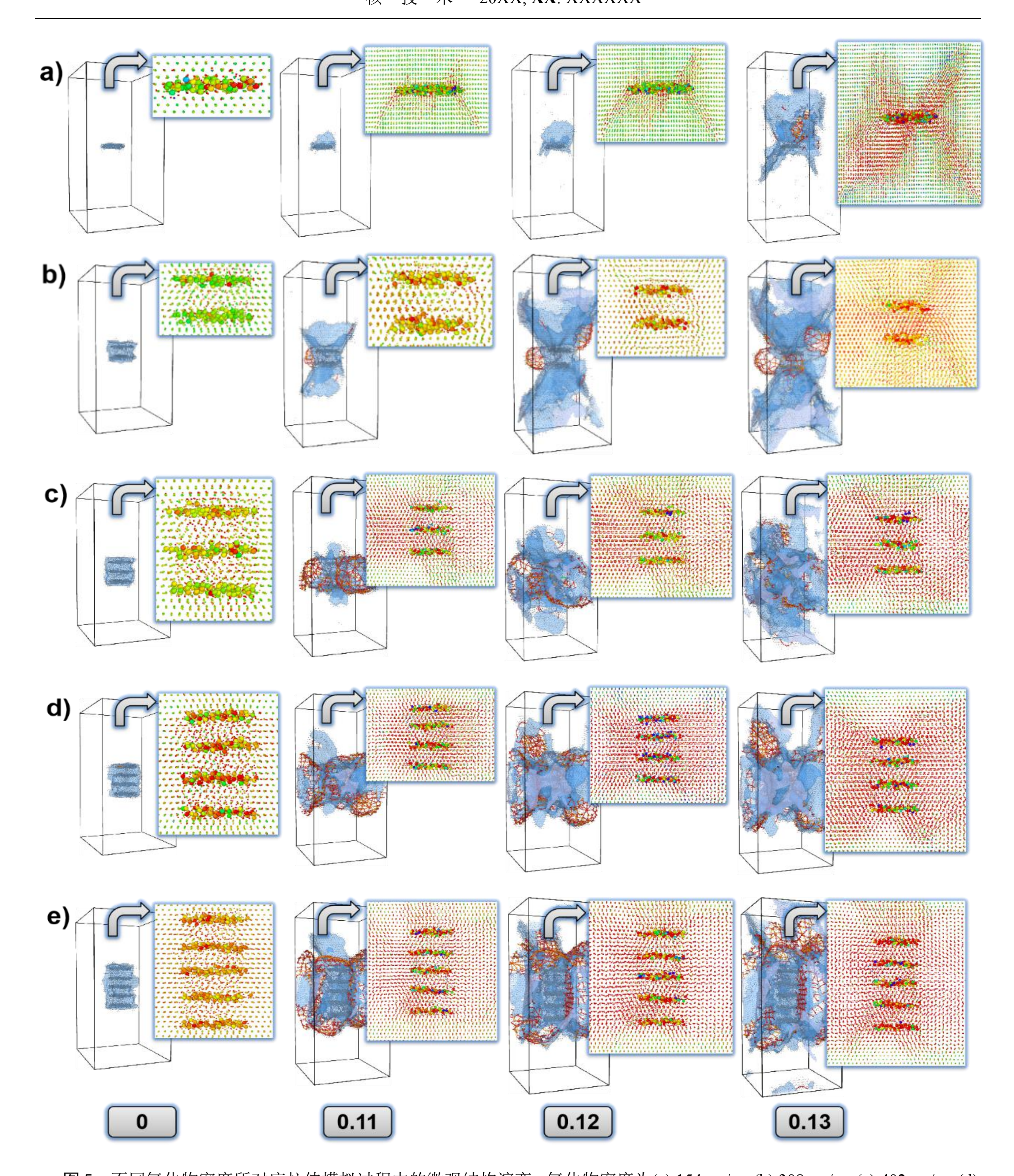



图 5　不同氢化物密度所对应拉伸模拟过程中的微观结构演变，氢化物密度为(a) 154 μg/g，(b) 308 μg/g，(c) 402 μg/g，(d) 616 μg/g，(e) 770 μg/g

**Fig.5**　Microstructure evolution during tensile simulation with different hydride densities

(a) 154 μg/g, (b) 308 μg/g, (c) 402 μg/g, (d) 616 μg/g, and (e) 770 μg/g

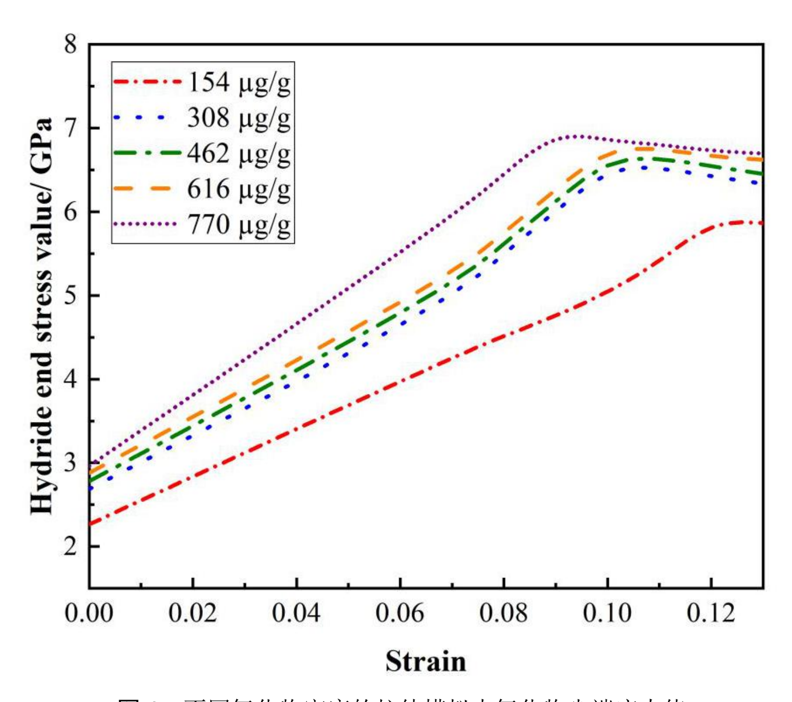



图 6　不同氢化物密度的拉伸模拟中氢化物尖端应力值

**Fig.6**　Hydride tip stress values in tensile simulation with different hydride densities

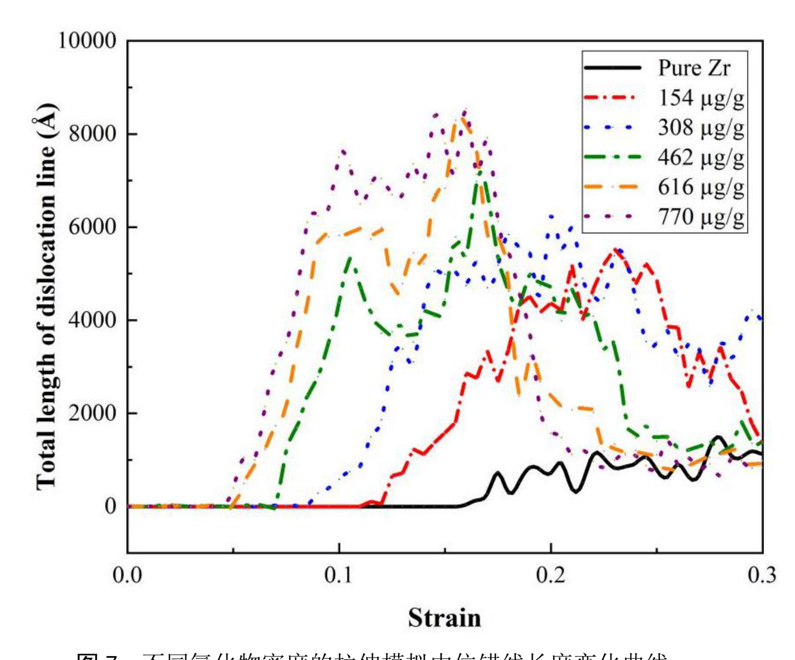



图 7　不同氢化物密度的拉伸模拟中位错线长度变化曲线

**Fig.7**　Length variation curve of dislocation line in tensile simulation with different hydride densities

## 3　结论

本工作通过构建含氢化物的模型，采用 COMB3 势函数，利用分子动力学方法对 Zr 模型进行单轴拉伸模拟，探究了氢化物密度对力学性能的影响，得到以下结论：

（1）　随着氢化物密度的增加，Zr 基体的屈服强度、应变和杨氏模量降低，在氢化物密度增加至 1078 μg/g 时，各力学性能指标降至最低，之后，随氢化物密度增加，各力学性能指标逐渐升高；

（2）　氢化物密度的增加，使氢化物与 Zr 基体接触面积增大，使应力集中增大，有利于位错形核，使 Zr 基体的屈服强度与屈服应变下降；当位错过多时，位错缠绕造成塞积，导致基体的强度升高。

**致谢** 感谢国家自然基金项目（No. 12275083）支持。

## 参考文献

1 李晓珊,于军辉,王晨阳.锆合金管材中氢化物研究进展[J].金属世界,2018,(02):34-36+40. DOI: 10.3969/j.issn.1000－6826.2018.02.08

2 S.J. Zinkle, G.S. Was, .Materials challenges in nuclear energy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3):735-758. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.11.004

3 Tanweer Alam, Mohd. Kaleem Khan, Manabendra Pathak, et al. A review on the clad failure studies[J]. Nuclear Engineering and Design, 2011, 241(9):3658-3677. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2011.08.009

4 Lars Hallstadius, Steven Johnson, Ed Lahoda, et al. Cladding for high performance fuel[J]. Progress in Nuclear Energy, 2012, 57:71-76. DOI: 10.1016/j.pnucene.2011.10.008

5 B.N. Mordyuk, O.P. Karasevskaya, G.I. Prokopenko, et al. Structurally induced enhancement in corrosion resistance of Zr–2.5%Nb alloy in saline solution by applying ultrasonic impact peening[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 559:453-461. DOI: 10.1016/j.msea.2012.08.125

6 D. Olander, Nuclear fuels – Present and future[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 389(1):1-22. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.297

7 马雁,张智鑫,陈嘉威. 锆合金包壳二次氢化破损模拟方法研究[J]. 核技术,2022,45(4):67-73. DOI:10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.040602.

8 Zhiyang Wang, Ulf Garbe, Huijun Li, et al. Hydride precipitation and its influence on mechanical properties of notched and unnotched Zircaloy-4 plates[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 436(13):84-92. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.330

9 G.C. Weatherly, . The precipitation of Î³-hydride plates in zirconium[J]. Acta Metallurgica, 1981, 29(3):501-512. DOI: 10.1016/0001-6160(81)90074-2

10 Ekaterina Stepanova, Galina Grabovetskaya, Maxim Syrtanov, et al. Effect of Hydrogen on the Deformation Behavior and Localization of Plastic Deformation of the Ultrafine-Grained Zr–1Nb Alloy[J]. Metals, 2020, 10(5):592. DOI: 10.3390/met10050592

11 Tan Jun, Ying Shihao, Li Cong, et al. Effect of zirconium hydrides on cyclic deformation behavior of Zr–Sn–Nb alloy[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(6):513-516. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.05.038

12 Anton Pshenichnikov, Juri Stuckert, Mario Walter, et al. Microstructure and mechanical properties of Zircaloy-4 cladding hydrogenated at temperatures typical for loss-of-coolant accident (LOCA) conditions[J]. Nuclear Engineering and Design, 2015, 283:33-39. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2014.06.022

13 Adam L. Lloyd, Roger Smith, Mark J. Wootton, et al. Modelling the effect of hydrogen on crack growth in zirconium[J]. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 2019, 455:13-20. DOI： 10.1016/j.nimb.2019.06.017

14 Ghaffarian Hadi, Jang Dongchan, . Deformation mechanism of embedded hydride within the polycrystalline zirconium matrix[J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 565. DOI: 10.1016/J.JNUCMAT.2022.153736

15 Poulami Chakraborty, Amitava Moitra, Tanusri Saha-Dasgupta, et al. Effect of hydrogen on degradation mechanism of zirconium: A molecular dynamics study[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 466:172-178. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.07.031

16 Mark J. Noordhoek, Tao Liang, Zizhe Lu, et al. Charge-optimized many-body (COMB) potential for zirconium[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 441(13):274-279. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.06.004

17 Yongfeng Zhang, Xian-Ming Bai, Jianguo Yu, et al. Homogeneous hydride formation path in α-Zr: Molecular dynamics simulations with the charge-optimized many-body potential[J]. Acta Materialia, 2016, 111:357-365. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.03.079

18 Peng Zhang, Bao-Tian Wang, Chao-Hui He, et al. First-principles study of ground state properties of ZrH 2[J]. Computational Materials Science, 2011, 50(12):3297-3302. DOI: 10.1016/j.commatsci.2011.06.016

19 Kumar A., Katakareddi G., Yedla N. High temperature tensile behavior and microstructural evolution in nano-single crystal zirconium: A molecular dynamics simulation study[J]. Materials Today: Proceedings, 2023, 91(1):148-151. DOI:

10.1016/j.matpr.2023.06.198.